

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 mars 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/022014 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002579

(22) Date de dépôt international : 26 août 2003 (26.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
60/409,352 9 septembre 2002 (09.09.2002) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AN-
THONY, Olivier [FR/FR]; 26, boulevard du Lac, F-95880
ENGHIEN LES BAINS (FR). GEFFROY, Cédric
[FR/FR]; 1, impasse de la Villette, F-FRANCE POITIERS
(FR).

(74) Mandataires : BOITTIAUX, Vincent etc.; RHODIA
SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue
de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS Cédex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FORMULATIONS DESIGNED TO BE APPLIED ON KERATINOUS MATERIAL AND TO BE RINSED

(54) Titre : FORMULATIONS DESTINEES A ETRE APPLIQUEES SUR DES MATIERES KERATINIQUES ET A ETRE RIN-
CEES

(57) Abstract: The invention concerns a formulation designed to be applied on keratinous material such as the skin, the hair, and to be rinsed with an aqueous rinsing medium, in the form of a stable dispersion for a pH ranging between 3 and 5.5, and comprising at least one active substance, a vector agent consisting of at least one organic polymer capable of bringing said active substance to the surface of the keratinous material during the rinsing process, and optionally at least one salt soluble in the formulation. The active substance, whether or not in liquid form, has in the medium of the formulation, a global cationic or zero charge. It is insoluble in the formulation medium and stabilized by means of a cationic surfactant. Finally, it remains insoluble or tends to swell in the rinsing medium. The vector agent, soluble or dispersible in the formulation medium and in the rinsing medium, has in the formulation medium a zero global ionic or cationic charge. Moreover, it is capable of developing at the pH of the rinsing process in the rinsing medium anionic charges in sufficient number to destabilize the active substance in the rinsing medium. The invention also concerns methods for treating keratinous material using said formulation, as well as the use of a vector agent consisting of at least an organic polymer in the formulation as agent capable of bringing the active matter to the surface of the keratinous matter during the rinsing process.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, et à être rincée à l'aide d'un milieu de rinçage aqueux, se présentant sous forme d'une dispersion stable pour un pH compris entre 3 et 5,5, et comprenant au moins une matière active, un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique susceptible d'amener ladite matière active vers la surface des matières kératiniques lors de l'opération de rinçage, et éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation. La matière active, sous une forme liquide ou non, présente dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle. Elle est insoluble dans le milieu de la formulation et stabilisée à l'aide d'un agent tensioactif cationique. Enfin, elle reste insoluble ou susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage. L'agent vecteur, soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présente dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique. En outre, il est capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage. L'invention concerne de même des procédés de traitement de matières kératiniques mettant en oeuvre la formulation, ainsi que l'utilisation d'un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique dans la formulation comme agent susceptible d'amener la matière active vers la surface des matières kératiniques lors de l'opération de rinçage.

WO 2004/022014 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

FORMULATIONS DESTINEES A ETRE APPLIQUEES SUR DES MATIERES KERATINIQUES ET A ETRE RINCEES

5 La présente invention a pour objet une formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques, telles que la peau ou les cheveux, puis à être rincées. Elle a de même pour objet des procédés de traitement de matières kératiniques ainsi que l'utilisation d'un polymère comme agent permettant le dépôt d'une matière active à la surface de matières kératiniques.

10 Il a été trouvé que l'addition dans une formulation destinée à être rincée et comprenant une matière active insoluble dans cette formulation, que cette dernière se trouve soit sous la forme d'un liquide, soit sous la forme de particules solides, polymériques ou non, dispersé(es) dans ladite formulation, d'une faible quantité d'un agent soluble vecteur convenablement choisi, permettait d'améliorer le dépôt de la
15 matière active à la surface de matières kératiniques, et ainsi d'apporter à la matière traitée des bénéfices notables, en particulier une protection, un effet volumateur, un effet fixant, facilité de coiffage, etc.

Un premier objet de l'invention consiste donc en une formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques et à être rincée à l'aide d'un milieu de rinçage
20 aqueux, se présentant sous forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, et comprenant au moins une matière active, un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique susceptible d'amener ladite matière active vers la surface des matières kératiniques lors de l'opération de rinçage, et éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation ; la nature de la matière active et de l'agent vecteur étant
25 telles que :

La matière active :

- * est sous une forme liquide ou non,
- * présente dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle,
- * est insoluble dans le milieu de la formulation,
- 30 * est stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique et/ou non ionique,
- * reste insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage

L'agent vecteur :

- 35 * est soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage,
- * présente dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique

- * est capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.

5 Un deuxième objet de l'invention est constitué par un procédé de traitement matières kératiniques par mise en contact avec la formulation précitée, puis rinçage desdites matières avec un milieu de rinçage aqueux.

10 L'invention concerne de même un procédé destiné à améliorer les propriétés de volume et/ou d'aide au coiffage et/ou d'effet fixant pour des fibres kératiniques, consistant à mettre en contact, lesdites fibres avec la formulation selon l'invention, puis à rincer lesdites fibres avec un milieu de rinçage aqueux.

Elle a de même pour objet un procédé pour améliorer le dépôt d'une matière active sur des matières kératiniques, durant lequel on applique une formulation sur lesdites matières puis on effectue une opération de rinçage avec un milieu de rinçage aqueux ;

15 ladite formulation comprenant au moins une matière active, éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation, et se présentant sous la forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5,

20 la matière active refermant éventuellement sous forme encapsulée, dispersée ou solubilisée, au moins un composé actif organique hydrophobe différent de la matière active ; ladite matière active se trouvant sous une forme liquide ou non, présentant dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle, étant insoluble dans le milieu de la formulation, étant stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique et/ou non inique, et restant insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage ;

25 par addition d'au moins un agent vecteur étant constitué d'au moins un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présentant dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique et étant capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.

30 L'invention a de même pour objet l'utilisation, dans une formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques et à être rincée à l'aide d'un milieu de rinçage aqueux ou hydroalcoolique, ladite formulation se présentant sous forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, et comprenant :

35 au moins une matière active sous une forme liquide ou non, présentant dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle, étant insoluble dans le milieu de la formulation, étant est stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un

agent tensioactif cationique et/ou non ionique, et restant insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage ;

éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation ;

d'au moins un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présentant dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique et étant capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage,

10 comme agent susceptible d'amener ladite matière active vers la surface des fibres kératiniques lors de l'opération de rinçage.

Pour ce qui va suivre, il est précisé que l'on considère une dispersion de particules d'un liquide ou d'un solide dans un milieu, comme stable, si aucune sédimentation, séparation de phases ou évolution de turbidité n'est constatée dans le temps. Cette

15 dispersion se déstabilise lorsque les particules s'agrégent entre elles ou coalescent.

Selon l'invention, la matière active est considérée comme déstabilisée dans le milieu de rinçage comprenant l'agent vecteur, lorsque la turbidité dudit milieu est au moins 5 fois supérieure à la turbidité qu'aurait le même milieu en l'absence d'agent vecteur.

20 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la formulation selon l'invention se présente sous la forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, plus particulièrement entre 4,5 et 5,5.

Le milieu de la formulation est plus particulièrement un milieu aqueux ou hydroalcoolique.

25 Parmi les alcools pouvant être présents, on peut mentionner l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, le butoxy-éthanol ...

Ces alcools peuvent représenter jusqu'à 70% % du volume du milieu de la formulation.

D'une manière préférentielle, le milieu de la formulation est de l'eau.

30 Il est à noter que selon les éléments présents dans la formulation, celui-ci peut être amené au pH désiré compris entre 3 et 5,5, plus particulièrement entre 4,5 et 5,5, par addition d'un acide, comme l'acide chlorhydrique, l'acide citrique, l'acide phosphorique, l'acide benzoïque ...

La formulation comprend par ailleurs au moins une matière active, un agent

35 vecteur et éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation.

La matière active entrant dans la composition de la formulation se trouve sous une forme liquide ou non.

La matière active est par ailleurs insoluble dans le milieu de la formulation et reste insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans ce même milieu.

Ainsi, la matière active est plus particulièrement constituée de particules dispersées solides ou liquides, voire d'un ensemble des deux.

5 De plus, la matière active est stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique, qui sera décrit par la suite.

Selon une autre caractéristique, la matière active présente dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle.

10 Conformément à une première variante de l'invention, la matière active est un polymère organique, solide, sous forme de particules dispersées dans le milieu de la formulation.

Il est à noter que le terme "polymère" est ici utilisé pour désigner aussi bien un homopolymère qu'un copolymère.

Parmi les polymères pouvant constituer la matière active, on peut mentionner :

15 . a) les polymères non ioniques dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non-ionique,

20 . b) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et d'au moins un monomère cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation, et éventuellement d'au moins un monomère neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage,

. c) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et d'au moins un monomère neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

La composition monomère dont dérive ledit polymère peut contenir en outre :

- 25 - au moins un monomère hydrophile non chargé ou non ionisable, de préférence en quantité ne dépassant pas 50% de la masse totale des monomères,
- et/ou au moins un monomère zwitterionique, de préférence en quantité ne dépassant pas 30% de la masse totale des monomères,
- 30 - et/ou au moins un monomère réticulant, de préférence en quantité ne dépassant pas 10 % de la masse totale des monomères.

35 Lorsqu'il s'agit des polymères b) ci-dessus, la composition monomère dont dérivent lesdits polymères, peut éventuellement contenir en outre une faible quantité de monomère anionique dont le premier pKa est inférieur à 3, le polymère b) devant toutefois présenter dans le milieu de la formulation une charge globale cationique.

Lorsqu'il s'agit de polymères ioniques ou ionisables, le choix et les quantités relatives de monomères dont dérivent lesdits polymères sont tels que la matière active est insoluble dans le milieu de la formulation, présente dans le milieu de la formulation

une charge globale cationique ou nulle, reste insoluble dans le milieu de rinçage ou n'est pas susceptible de gonfler de plus de 8 fois, de préférence pas de plus de 4 fois, son volume dans le milieu de rinçage.

5 Ainsi, quand un monomère neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage est présent dans la composition monomère, celui-ci ne représente de préférence pas plus de 50% de la masse totale des monomères, ce afin que le polymère obtenu ne gonfle pas de plus de 8 fois, de préférence pas de plus de 4 fois, son volume dans le milieu de rinçage.

10 Lorsqu'un monomère anionique (dont le premier pKa est inférieur à 3) est présent dans la composition monomère, celui-ci ne représente de préférence pas plus de 20 %, plus particulièrement pas plus de 10 % de la masse totale des monomères, afin que ledit polymère présente dans le milieu de la formulation une charge globale cationique.

15 Lorsqu'un monomère zwitterionique est présent dans la composition monomère, celui-ci ne représente de préférence pas plus de 30 %, de préférence pas plus de 20% de la masse totale des monomères, afin que ledit polymère présente dans le milieu de la formulation une charge globale cationique.

20 Selon cette variante de l'invention, la matière active se présente sous forme de particules solides de polymère. Les particules peuvent présenter un diamètre moyen compris entre 10 nm et 10 μ m, de préférence entre 10 nm et 1 μ m et plus préférentiellement entre 10 nm et 500 nm. Le diamètre des particules peut être déterminé de manière bien connue par diffusion de la lumière ou par microscopie électronique de transmission.

25 Préférentiellement la matière active est un polymère dérivant de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés ou diéthyléniquement insaturés dans le cas des monomères réticulants.

A titre d'exemples de monomères non ioniques hydrophobes, on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, vinyltoluène...
- les alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile ...
- les α -oléfines comme l'éthylène ...

35 A titre d'exemples de monomères hydrophiles cationiques dans le milieu de la formulation, on peut mentionner :

- les monomères ammonium acryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de

triméthylammoniumméthacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- les monomères N,N-dialkyldiallylamine comme le chlorure de N,N-diméthyl diallylammonium (DADMAC) ;
- les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylamino propylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT)...
- les monomères carboxybétaïnes

A titre d'exemples de monomères hydrophiles potentiellement cationiques dans le milieu de la formulation, on peut mentionner :

- les N,N(dialkylaminoalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β mono éthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthyl amino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthylméthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propylméthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthylméthacrylate, le 2(dipentylamino)éthylméthacrylate, le 2(diéthylamino)éthylméthacrylate
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage, on peut citer :

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertibutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles anioniques dans le milieu de la formulation (dont le premier pKa est inférieur à 3), on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

A titre d'exemples de monomères hydrophiles non chargés ou non ionisables, on peut mentionner :

- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle)
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

A titre d'exemples de monomères zwitterioniques, on peut mentionner :

- les monomères sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate (SPE de RASCHIG), le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide (SPP de RASCHIG), le sulfopropyl 2-vinylpyridinium (SPV de RASCHIG)
- les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate.

A titre d'exemples de monomères réticulants, on peut mentionner :

- le divinylbenzène
- le diméthacrylate d'éthylène glycol
- le méthacrylate d'allyle

- le méthylène bis (acrylamide)
- le glyoxal bis (acrylamide)
- le butadiène
- le triallyl isocyanurate.

5 La masse molaire moyenne en poids dudit polymère (mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) THF et exprimée en équivalents polystyrène) peut être d'au moins 20000 g/mol, de préférence comprise entre 50000 et 1000000 g/mol, plus préférentiellement de l'ordre de 100000 à 1000000 g/mol.

10 Lesdits polymères constituant la matière active peuvent être obtenus d'une manière connue, préférentiellement par polymérisation radicalaire en milieu aqueux des monomères éthyléniquement insaturés. Des dispersions de particules de polymères ou polymères peuvent être notamment obtenues par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau. Le taux d'extrait sec en polymère peut être de l'ordre de 5 à 60% en poids.

15 Des procédés permettant d'obtenir des dispersions nanoparticulaires de faible diamètre sont décrits dans Colloid Polym. Sci. 266:462-469 (1988) et dans Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 89. No 1, September 1982 pages 185 et suivantes.

Un mode de préparation de dispersions de particules de taille moyenne inférieure à 100 nm, notamment de taille moyenne allant de 1 à 60 nm, tout particulièrement de 5 à 40 nm est décrit dans EP-A-644 205.

20 D'une manière préférentielle, la matière active est un polymère dérivant de monomères dont le choix et les quantités relatives sont tels que ledit polymère présente une température de transition vitreuse T_g de l'ordre de -80°C à $+150^{\circ}\text{C}$, tout particulièrement de l'ordre de -80°C à $+40^{\circ}\text{C}$.

25 Un premier mode de réalisation de l'invention consiste en la mise en œuvre, en tant que matière active, d'un polymère organique insoluble dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage.

30 Selon l'invention, ledit polymère constituant de la matière active est considéré comme insoluble lorsque moins de 15%, de préférence moins de 10 % de son poids est soluble dans le milieu de la formulation et le milieu de rinçage. Le taux en unités dérivées de monomère potentiellement anionique pouvant être éventuellement présentes est fonction de la nature des autres monomères mis en œuvre pour préparer la matière active ; ce taux est généralement inférieur à 10% de la masse totale de monomères.

35 D'une manière préférentielle, ledit polymère constituant la matière active insoluble est un polymère dérivé d'au moins un monomère hydrophobe non ionique, ou un polymère dérivé d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et de 0,1 à 20% de son poids d'au moins un monomère potentiellement cationique dans le milieu de la formulation.

Un deuxième mode de réalisation de l'invention consiste à mettre en œuvre, comme matière active, un polymère organique insoluble dans le milieu de la formulation, susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage.

5 D'une manière préférentielle, ledit polymère susceptible de gonfler dérive d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et de 10 à 50% de son poids d'au moins un monomère potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

Comme exemples de polymères constituant de la matière active, on peut mentionner les :

- 10 • polyacrylates de butyle présentant une Tg de l'ordre de -55°C, et une taille moyenne de particules de l'ordre de 50 nm
- polymères acrylate de butyle / diéthylaminoéthylméthacrylate, de rapport pondéral 98/2, présentant une Tg de l'ordre de -50°C, et une taille moyenne de particules de l'ordre de 60 nm
- 15 • polymères acrylate de butyle / glycérol monométhacrylate, de rapport pondéral 95/5, présentant une Tg de l'ordre de -50°C, et une taille moyenne de particules de l'ordre de 50 nm
- polymères acrylate de butyle / MAPTAC, de rapport pondéral 95/5, présentant une Tg de l'ordre de -40°C, et une taille moyenne de particules de l'ordre de 50 nm
- 20 • polymères acrylate de butyle / chlorure de triméthylammonium méthylméthacrylate, de rapport pondéral 95/5, présentant une Tg de l'ordre de -40°C, et une taille moyenne de particules de l'ordre de 50 nm

obtenus par polymérisation en émulsion en présence de 10% en poids d'un agent tensioactif cationique comme le Dehyquart® ACA de Cognis.

25 Selon une variante, la matière active solide sous forme de particules, renferme, encapsulée dans ses particules, au moins un composé actif organique hydrophobe liquide ou solide différent de la matière active précitée.

Le composé actif hydrophobe n'est pas miscible ou très faiblement miscible à l'eau ou à un mélange eau/alcool ; cela signifie plus spécialement que sa solubilité dans de l'eau à pH 7 est inférieure à 20% en poids, de préférence inférieure à 10% en poids.

30 Le terme composé actif signifie aussi bien un composé actif seul ou solubilisé dans un solvant pas ou peu miscible dans l'eau ou un mélange eau/alcool, qu'un mélange de tels composés, solubilisés ou non dans un solvant.

Comme exemple de composés actifs, on peut notamment citer les huiles, graisses ou cires minérales, organiques d'origine animale ou végétale, ainsi que leurs dérivés ;
35 les huiles, résines ou gommes silicones ; les arômes ; les huiles essentielles ; les parfums ; les agents anti-microbiens ; les vitamines liposolubles et leurs dérivés ; les phospholipides ; les bactéricides ; les agents absorbants d'UV, les agents pelliculaires ;

seuls ou en mélanges. Pour plus de détails au sujet de tels composés, on pourra se reporter à la description qui sera donnée plus loin.

Ledit composé actif peut être introduit dans les particules de la matière active, d'une manière connue.

5 Il peut être introduit entre autres lors de la synthèse même des particules de matière active, notamment à l'état solubilisé dans au moins un des monomères dont dérive la matière active.

10 Si le composé actif est liquide et suffisamment "gonflant" de la matière active, le composé actif peut également être introduit directement dans la dispersion de matière active obtenue par polymérisation en émulsion ; si nécessaire, un solvant de "transfert" gonflant du polymère ou copolymère peut être mis en œuvre. Comme exemple de solvants de transfert, on peut mentionner les esters, les cétones, les alcools, les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, éventuellement chlorés, les dialkyléthers. Le solvant de transfert peut ensuite être éliminé par évaporation.

15 La quantité de composé actif présente dans les particules de matière active, s'il est présent, est habituellement comprise entre 20 et 70 parties, de préférence entre 40 et 60 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active.

20 Conformément à une deuxième variante de l'invention, la matière active est choisie parmi les huiles, graisses ou cires minérales, organiques d'origine animale ou végétale, ainsi que leurs dérivés ; les huiles, résines ou gommes silicones ; les arômes ; les huiles essentielles ; les parfums ; les agents anti-microbiens ; les vitamines liposolubles et leurs dérivés ; les phospholipides ; les bactéricides ; les agents absorbeurs d'UV, les agents pelliculaires ; seuls ou en mélanges.

25 En ce qui concerne les huiles, graisses, cires, minérales, on peut citer par exemple les coupes pétrolières, les huiles naphéniques, paraffiniques (vaseline), les cires paraffiniques, les cires microcristallines. Même si cela constitue un abus de langage, sont considérées dans cette catégorie, les composés d'origine minérale fossile comme par exemple la montane, l'ozokérite, la cire de l'Utah ; les composés d'origine synthétique comme le polyéthylène, la sterone, la carbowax, le polypropylène, le
30 naphthalène.

En tant qu'huiles, graisses ou cires organiques d'origine animal, peuvent convenir l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de sardine, l'huile de hareng, l'huile de squalé, l'huile de foie de morue ; les graisses de porc, de mouton (suifs) ; la cire d'abeilles, la lanoline.

35 A titres d'exemples d'huiles, graisses ou cires organiques d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines

de coton, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, le beurre de cacao, le beurre de karité, la cire de carnauba, la cire de candellila.

En tant que dérivés, on désigne tout d'abord les produits issus de l'alcoololyse des huiles, graisses et cires précitées.

5 Parmi les dérivés, on peut aussi citer les acides gras, saturés ou non, les alcools gras, saturés ou non, les esters d'acide gras, ou leurs mélanges.

Avantageusement, lesdits acides comprennent 8 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 10 à 40 atomes de carbone, de préférence 18 à 40 atomes de carbone, et peuvent comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non, et éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyles. Quant aux alcools, ils peuvent comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, isostéarique, stéarique, béhénique.

15 Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linolénique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

Quant aux alcools, ceux-ci comprennent plus particulièrement 4 à 40 atomes de carbone, de préférence 10 à 40 atomes de carbone, éventuellement une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non, et éventuellement plusieurs groupements hydroxyles. Les polymères comprenant plusieurs groupement hydroxyles peuvent de même convenir, comme par exemple les polypropylèneglycols.

Comme exemple d'alcools, on peut citer par exemple ceux correspondants aux acides précités.

Concernant les esters d'acides gras, ceux-ci peuvent avantageusement être obtenus à partir d'acides gras, choisis parmi les composés nommés ci-dessus. Les alcools à partir desquels ces esters sont préparés comprennent plus particulièrement 1 à 6 atomes de carbone. De préférence, il s'agit d'esters méthylique, éthylique, propylique, isopropylique.

La matière active peut aussi être choisie parmi les huiles et/ou résines et/ou gommes silicones.

Plus particulièrement, la silicone est choisie parmi les huiles et/ou résines polyorganosiloxanes constituées en tout ou partie de motifs de formules :



formules où :

- 35
- a est un entier de 0 à 3
 - les radicaux R, identiques ou différents, représentent :
 - * un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ;

- * un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- * un groupe organique hydrophile lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
- 5 * un atome d'hydrogène :
- les radicaux R', identiques ou différents, représentent
 - * un groupe OH
 - * un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
 - * un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
 - 10 * un groupe amino- ou amido- fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N.

De préférence, les radicaux R sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement halogéné, tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ; alcényles, de préférence alcényle en C₂-C₁₀, tels que vinyne, allyne, hexényle, décényle, 15 décadiényle ; aryles, de préférence en C₆-C₁₃, tels que phényle.

Pour ce qui a trait plus spécialement aux radicaux R correspondant à un groupe organique hydrophile lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C, on peut citer les groupes :

- * hydroxyfonctionnels tels que des groupes alkyle substitués par un ou plusieurs 20 groupes hydroxy ou di(hydroxyalkyl) amino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents hydroxyalkylamino. Par alkyle on entend une chaîne hydrocarbonée de préférence en C₁-C₁₀.

Des exemples de ces groupes sont notamment : -(CH₂)₃-OH ;
 -(CH₂)₄N(CH₂CH₂OH)₂ ; -(CH₂)₃N(CH₂CH₂OH)-CH₂CH₂- ; -N(CH₂CH₂OH)₂ ;
 25 -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-N(CH₂-CH₂-NH₂) ; -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(-N(-CH₂-CH₂-NH₂))-CH₂(OH) ; -CH(CH₃)-CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-N(-CH₂-CH₂-NH₂) ; -CH(CH₃)-CH₂-O-CH₂-CH(-N(-CH₂-CH₂-NH₂))-CH₂(OH).

- * aminofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes amino ou aminoalkylamino où alkyle est tel que défini ci dessus, le groupement amino étant 30 primaire, secondaire, tertiaire ou ammonium (quaternaire), ainsi que par des dérivés 1,1,6,6,-tétrasubstitués de pipéridine.

Des exemples de groupements aminofonctionnels sont -(CH₂)₃-NH₂ ;
 -(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂.

Relativement aux dérivés tétrasubstitués de pipéridine, ces derniers sont plus 35 particulièrement substitués au positions 1,1,6,6 (soit les deux atomes de carbone du cycle adjacents à l'atome d'azote) par un groupement alkyle en C₁-C₈, l'atome d'azote du cycle est substitué par un hydrogène, un oxygène, un radical alkyle en C₁-C₈, un radical hydroxyle, un radical hydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical alkylcarbonyle, un

radical phényle, un radical benzyle, un radical alcoxy en C₁-C₆ linéaire ou cyclique. De plus, le groupement pipéridine est avantageusement lié à un atome de silicium par l'intermédiaire du carbone en position 3, à un radical de formule -Z-R- ; formule dans laquelle Z représente -(CH₂)_p-O-, -(CH₂)_p-NR¹- où R¹ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 12 atomes de carbone ; et où R représente -R²-, -R²CO-, -R³-O-R³, -R³COOR³-, -R³OR³-OCOR³-, dans lesquelles R², représente un radical alkyle linéaire ou non, comprenant 2 à 20 atomes de carbone, R³ identiques ou non, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement porteur un groupement hydroxyle, et p est compris entre 0 et 10 bornes incluses. De telles silicones portant des fonctions amines encombrées sont bien connues (HALS) et sont notamment décrites dans le brevets EP 388321 ou EP 665258.

* amidofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes acylamino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents alkyl-CO-N < où alkyle est tel que défini ci-dessus et acyle représente alkylcarbonyle.

Un exemple est le groupe -(CH₂)₃-N(COCH₃)-(CH₂)₂NH(COCH₃).

* carboxyfonctionnels tels que carboxyalkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre où alkyle est tel que défini ci-dessus. ;

Un exemple est le groupe -CH₂-CH₂-S-CH₂-COOH.

Pour ce qui concerne plus particulièrement le radical R hydroxyle indiqué dans les formules des motifs M et D, lesdits radicaux peuvent être présents initialement dans la molécule ou bien être le résultat d'une hydrolyse de groupes acyloxy contenant de 2 à 13 atomes de carbone ou encore cétiminoxy contenant de 3 à 8 atomes de carbone.

Plus particulièrement, le groupe acyloxy est de préférence un groupe (C₁-C₁₂)alkyl-carbonyle tel que acétoxy ; le groupe cétiminoxy correspond notamment à ON=C(CH₃)C₂H₅.

Avantageusement, au moins 80% des radicaux R desdites silicones représentent un groupe méthyle.

De préférence, les radicaux R' peuvent être choisis parmi les radicaux alcoxy en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₈, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, octyloxy ; alcényloxy en C₂-C₁₀, de préférence en C₂-C₆ ; aryloxy en C₆-C₁₃, tels que phényloxy.

A titre d'exemples concrets de "motifs D" on peut citer : (CH₃)₂SiO ; CH₃(CH=CH₂)SiO ; CH₃(C₆H₅)SiO ; (C₆H₅)₂SiO ; CH₃HSiO ; CH₃(CH₂-CH₂-CH₂OH)SiO.

A titre d'exemples concrets de "motifs M", on peut citer : (CH₃)₃SiO_{1/2} ; (CH₃)₂(CH=CH₂)SiO_{1/2} ; (CH₃)₂HSiO_{1/2} ; (OCH₃)₃SiO_{1/2}, [O-C(CH₃)=CH₂]₃SiO_{1/2} ; [ON=C(CH₃)]₃SiO_{1/2}.

Par ailleurs, la silicone employée peut éventuellement comprendre, de préférence moins de 5 % des motifs de formules T ou Q suivants :

RSiO_{3/2} (motif T) et/ou SiO_{4/2} (motif Q)

formule dans laquelle R a la définition donnée auparavant.

A titre d'exemples concrets de "motifs T", on peut citer : $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$; $(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}$; $\text{HSiO}_{3/2}$.

5 Il est de même à noter que lorsque les silicones contiennent des radicaux R réactifs (tels que H, vinyle, allyle, hétéroxy,....), ces derniers ne représentent généralement pas plus de 5% du poids et de préférence pas plus de 1% du poids de la silicone.

10 Parmi les silicones préférées, on peut citer les silicones de type polydiméthylsiloxane (diméthicone), diphenyldiméthicone, phényltriméthicone, diméthiconol, amodiméthicone, seules ou combinées.

15 La matière active peut être choisie parmi les arômes ; les huiles essentielles ; les parfums, comme par exemple les huiles et/ou essences de menthe, de menthe verte, de menthe poivrée, de menthol, de vanille, de cannelle, de laurier, d'anis, d'eucalyptus, de thym, de sauge, de feuille de cèdre, de noix de muscade, de citrus (citron, citron vert, pamplemousse, orange), de fruits (pomme, poire, pêche, cerise, prune, fraise, framboise, abricot, ananas, raisin, etc.), seules ou en mélanges. On peut aussi utiliser des composés comme le benzaldéhyde, l'acétate d'isoamyle, le butyrate d'éthyle, etc.

20 Les agents anti-microbiens peuvent être choisis parmi le thymol, le menthol, le triclosan, le 4-hexylrésorcinol, le phénol, l'eucalyptol, l'acide benzoïque, le peroxyde benzoïque, le parabène de butyle, et leurs mélanges.

25 En ce qui concerne les vitamines liposolubles et leurs dérivés, conviennent notamment la vitamine A et ses dérivés, par exemple ses esters comme l'acétate, le palmitate, le propionate, la vitamine B2, l'acide pantothénique, la vitamine D et la vitamine E, les dérivés de la vitamine C tels que les esters notamment l'acétate, le propionate, le palmitate ; les phospholipides.

Les bactéricides, comme par exemple le triclosan, les agents anti-pelliculaires, comme notamment le zinc pyrithione ou l'octopirox, peuvent aussi être utilisés en tant que matière active.

30 La matière active peut aussi être choisie parmi les agents absorbants d'UV, comme les dérivés aminobenzoate de type PABA et PARA, les salicylates, les cinnamates, les anthranilates, les dibenzoylméthanones, les dérivés du camphre et leurs mélanges.

35 Selon ce mode de réalisation, la matière active se présente sous forme de particules liquides ou solides, dispersées dans le milieu de la formulation. Plus particulièrement, le diamètre moyen des particules est compris entre 10 nm et 10 μm , de préférence entre 10 nm et 1 μm .

Conformément à une variante, la matière active est associée à au moins un composé actif organique hydrophobe liquide ou solide différent de la matière active précitée.

5 Ledit composé actif organique hydrophobe est avantageusement choisi parmi les huiles, graisses ou cires minérales, organiques d'origine animale ou végétale, ainsi que leurs dérivés ; les huiles, résines ou gommes silicones ; les arômes ; les huiles essentielles ; les parfums ; les agents anti-microbiens ; les vitamines liposolubles et leurs dérivés ; les phospholipides ; les bactéricides ; les agents absorbateurs d'UV, les agents pelliculaires ; seuls ou en mélanges.

10 Ce qui a été indiqué précédemment à propos de ces composés reste valable et ne sera pas repris ici.

De manière très avantageuse, le composé actif organique hydrophobe liquide ou solide est un parfum, un agent réparateur ou hydratant, une huile silicone éventuellement aminée, une huile minérale ou végétale.

15 La quantité de composé actif présente dans la matière active, s'il est présent, est habituellement comprise entre 20 et 70 parties, de préférence entre 40 et 60 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active.

Enfin, il est à noter qu'il n'est pas exclu de mettre en œuvre une formulation comprenant plusieurs matières actives, correspondant à l'une et/ou l'autre des variantes.

20 Quelle que soit la variante retenue, la matière active est mise en dispersion stable dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique et/ou non ionique (tensioactif stabilisant).

25 Plus particulièrement, si la matière active possède des charges cationiques dans le milieu de la formulation, alors le tensioactif stabilisant peut être soit un ou plusieurs tensioactifs non ioniques, soit un ou plusieurs tensioactifs cationiques, soit un mélange de ces deux types de tensioactifs.

30 Par ailleurs, dans le cas où la matière se trouve sous une forme non ionique dans le milieu de la formulation, alors le tensioactif stabilisant comprend avantageusement un ou plusieurs tensioactifs cationiques, éventuellement associé(s) à un ou plusieurs tensioactifs non ioniques.

35 Il est précisé, tout particulièrement selon cette deuxième possibilité, que dans le cas où le tensioactif stabilisant comprend un ou plusieurs tensioactifs non ioniques, leur teneur représente avantageusement moins de 70% du poids de l'ensemble des agents tensioactifs, de préférence moins de 50 % du poids de l'ensemble des agents tensioactifs.

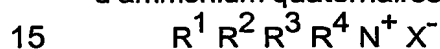
De préférence l'agent tensioactif stabilisant comprend un ou plusieurs tensioactifs cationiques et ne contient pas d'agent tensioactif non ionique.

Dans le cas où la matière active est au moins choisie parmi les polymères, l'agent tensioactif cationique présent dans la formulation peut être mis en œuvre au moins en partie lors de la synthèse du polymère constituant de la matière active.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la quantité pondérale d'agent tensioactif cationique et/ou non ionique dans la formulation est plus particulièrement inférieure ou égale à 25 % en poids de la formule, de préférence inférieure ou égale à 5%.

Dans le cas où la matière active est constituée au moins par un polymère, les charges cationiques, engendrées par les éventuelles unités cationiques ou potentiellement cationiques de la matière active et éventuellement par le ou les agents tensioactifs cationiques, à la surface de la matière active en dispersion dans le milieu de la formulation, sont telles que le potentiel zéta de la matière active en dispersion dans le milieu de la formulation MAV) soit de 0 à +50 mV, de préférence de +10 à +40 mV.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment les sels d'ammonium quaternaires de formule



Où :

. R^1 , R^2 et R^3 , semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ au moins un cycle aromatique ou hétérocyclique

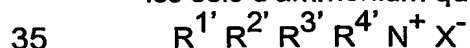
. R^4 représente un groupe alkyle ou alkényle en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₂₂, un groupe aryle ou benzyle, et

. X^- est un anion solubilisant tel que les halogénures (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfates ou alkylsulfates (méthylsulfate), carboxylates (acétate, propionate, benzoate), alkylsulfonates ou arylsulfonates.

On peut mentionner en particulier les bromures de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, le chlorure de stéaryl pyridinium, le RHODAQUAT ® TFR et le RHODAMINE ® C15 commercialisés par RHODIA, le chlorure de cétyltriméthylammonium (Dehyquart ACA et/ou AOR de Cognis), le chlorure de cocobis(2-hydroxyéthyl)éthylammonium (Ethoquad C12 de Akso Nobel).

Peuvent également être cités d'autres agents tensioactifs cationiques ayant des propriétés adoucissantes, comme :

- les sels d'ammonium quaternaires de formule



Où :

. $R^{1'}$ et $R^{2'}$, semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone,

éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ un cycle hétérocyclique

. $R^{3'}$ et $R^{4'}$ représentent un groupe alkyle ou alkényle en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, un groupe aryle ou benzyle, et

- 5 . X^- est un anion tel que les halogénures (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfates ou alkylsulfates (méthylsulfate), carboxylates (acétate, propionate, benzoate), alkylsulfonates ou arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier les chlorures de dialkyldiméthyl ammonium comme le ditallow diméthyl ammonium chlorure ou méthylsulfate ..., les chlorures
10 d'alkylbenzyldiméthylammonium.

- les sels de C₁₀-C₂₅ alkylimidazolium comme les méthylsulfates de C₁₀-C₂₅ alkylimidazolinium
- les sels de polyamines substituées comme le N-tallow-N,N',N',tri-éthanol-1,3-propylènediamine dichlorure ou diméthylsulfate, N-tallow-N,N,N',N',N'-pentaméthyl-
15 1,3-propylène diamine dichlorure

Parmi les agents tensioactifs non ioniques susceptibles d'être présents, on peut citer des les dérivés polyoxyalkylénés comme :

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 20 - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 25 - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés.

Parmi les éléments constitutifs de la formulation, figure au moins un agent vecteur susceptible d'amener la matière active vers la surface des fibres kératiniques lors de l'opération de rinçage.

Selon l'invention, ledit agent vecteur :

- 30 • est en un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage
- présente dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique
- est capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu
35 de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.

Ledit polymère organique constituant de l'agent vecteur peut être tout polymère soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique de pH compris entre 3 et 8,

de préférence entre 4,5 et 8, comprenant au moins une unité neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

Ils peuvent en outre comprendre au moins une unité cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation et/ou au moins une unité non ionique hydrophile ou hydrophobe

Le terme "dispersable" signifie que l'agent vecteur ne forme pas de précipité macroscopique en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

D'une manière préférentielle, le polymère constituant de l'agent vecteur est un polymère comprenant :

. au moins une unité hydrophile neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et

. au moins une unité hydrophile cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation

. et éventuellement au moins une unité non ionique hydrophile ou hydrophobe.

Le polymère constituant de l'agent vecteur peut éventuellement contenir des unités anioniques (dont le premier pKa est inférieur à 3), mais ce en quantité très faible, par exemple en quantité très inférieure à 5% en poids par rapport à l'ensemble des unités.

Les quantités relatives des différentes unités du polymère constituant de l'agent vecteur sont telles que, dans le milieu de la formulation, la charge globale de l'agent vecteur soit nulle ou cationique.

Les quantités relatives de polymère agent vecteur, d'agent tensioactif cationique et/ou non ionique et de matière active, sont telles qu'au cours de l'opération de rinçage, le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage par l'agent vecteur soit suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage. Cette déstabilisation peut être due, par exemple, à l'attraction électrostatique avec les charges de surface de la matière active dans le milieu.

Selon l'invention, la matière active est considérée comme déstabilisée dans le milieu de rinçage comprenant l'agent vecteur, lorsque la turbidité dudit milieu atteint, en moins de 5 minutes, une valeur au moins 5 fois supérieure à la turbidité qu'aurait le même milieu en l'absence d'agent vecteur.

Le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage par l'agent vecteur pour déstabiliser la matière active est préférentiellement d'au moins 1% par rapport au nombre de charges cationiques de surface de la matière active dans le milieu.

Par ailleurs, ce nombre de charges anioniques reste de préférence d'au plus 200 % par rapport au nombre de charges cationiques de surface de la matière active dans le milieu.

Comme exemples de polymères pouvant constituer l'agent vecteur, on peut citer notamment les polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés, ainsi que les polysaccharides natifs et les polysaccharides substitués ou modifiés, pris seuls ou en mélange entre eux.

5 Un premier exemple de polymère pouvant constituer l'agent vecteur sont les polymères dérivés :

. d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé, neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et

10 . éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé, cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation et

. éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence

D'une manière préférentielle, l'agent vecteur est un polymère, statistique, séquencé ou greffé, dérivé :

15 . d'au moins un monomère hydrophile α - β monoéthyléniquement insaturé neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et

. d'au moins un monomère hydrophile α - β monoéthyléniquement insaturé cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation

20 . et éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence.

Les quantités relatives de monomères dont dérive l'agent vecteur sont telles que dans le milieu de la formulation, la charge globale du copolymère constituant l'agent vecteur est nulle ou cationique.

25 La masse molaire moyenne en poids de l'agent vecteur dérivé d'un ou de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés (mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) aqueuse et exprimée en équivalents polyoxyéthylène) est supérieure à 5000 g/mol, généralement de l'ordre de 20000 à 500000 g/mol.

30 Comme exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés hydrophiles neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage, on peut citer

- les monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles

- les monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.

Comme exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés hydrophiles cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu de la formulation, on peut citer

- les monomères ammonium acryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;
- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- les monomères N,N-dialkyldiallylaminés comme le chlorure de N,N-diméthylldiallylammonium (DADMAC) ;
- les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropyl méthacrylamide, N-(3-chloro-2-Hydroxypropyl)triméthyl ammonium (DIQUAT) ...
- les monomères carboxybétaïnes
- les N,N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β mono éthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl -acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthylméthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propylméthacrylate, le 2(tertibutylamino)éthylméthacrylate, le 2(dipentylamino)éthylméthacrylate, le 2(diéthylamino)éthylméthacrylate
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

Comme exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés hydrophiles non chargées ou non ionisables, on peut citer :

- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate ...
- les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -

méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle)

- les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

A titre d'exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés non ioniques hydrophobes, on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, vinyltoluène...
- les alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versates de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile ...

Comme exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés hydrophiles anioniques (dont le premier pKa est inférieur à 3), on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfoxyéthyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

A titre d'exemples de polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés constituant de l'agent vecteur, on peut mentionner :

- les acides polyacryliques ou polyméthacryliques, polyacrylates ou polyméthacrylates de métaux alcalins, de préférence de masse molaire moyenne en poids de 100000 à 1000000 g/mol
- les polymères acide acrylique/DADMAC, de rapport molaire de 50/50 à 30/70, de préférence de masse molaire moyenne en poids de 70000 à 350000 g/mol
- les polymères acide acrylique/MAPTAC, de rapport molaire de 60/40 à 30/70, de préférence de masse molaire moyenne en poids de 90000 à 300000 g/mol
- les polymères acide acrylique/MAPTAC/méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle est linéaire en C₄-C₁₈, polymères comprenant de 0,005 à 10% en masse de

méthacrylate d'alkyle avec un rapport molaire acide acrylique/MAPTAC allant de 60/40 à 30/70, et présentant de préférence une masse molaire moyenne en poids de 50000 à 250000 g/mol

- les polymères acide acrylique/diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), de rapport molaire de 60/40 à 30/70, de préférence de masse molaire moyenne en poids de 50000 à 300000 g/mol.

Un deuxième exemple de polymère pouvant constituer l'agent vecteur, sont les polysaccharides natifs potentiellement anioniques et les polysaccharides substitués ou modifiés, potentiellement anioniques ou amphotères.

- 10 Les polysaccharides natifs potentiellement anioniques sont formés d'unités monosaccharides non ioniques et d'unités monosaccharides neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage semblables ou différentes. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés.

15 Plus particulièrement, lesdits polysaccharides natifs potentiellement anioniques sont des polysaccharides ramifiés formés :

- d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre dans le milieu de la formulation et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

20 Les unités hexoses (semblables ou différentes) de la chaîne principale peuvent être des unités D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose.

25 Les unités pentoses et/ou hexoses (semblables ou différentes) non ioniques ou neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage des ramifications peuvent être des unités D-xylose ..., L- ou D-arabinose, D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose, acide D-glucuronique, acide D-galacturonique, acide D-mannuronique, D-mannose substitué par un groupe pyruvique, ...

30 A titre d'exemples de polysaccharides natifs neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage, on peut mentionner les gommes xanthanes (comme les RHODOPOL® de RHODIA), les succinoglycanes, les rhamsans, les gommes gellan, welan ...

35 Leur masse molaire moyenne en poids est plus particulièrement comprise entre 2000 et 5000000 g/mol, de préférence de 10000 et 5000000 g/mol, tout particulièrement de 10000 et 4000000 g/mol. La masse molaire moyenne en poids Mw desdits polysaccharides peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille.

Lorsqu'il s'agit de polysaccharides substitués ou modifiés, leur squelette natif est formé d'unités monosaccharides non ioniques et/ou d'unités monosaccharides neutres

dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage semblables ou différentes, lesdites unités monosaccharides étant substituées ou modifiées :

- 5 • par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu
- et éventuellement par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation,

10 le degré de substitution ou de modification des unités monosaccharides par l'ensemble des groupes porteurs de charges potentiellement anioniques et d'éventuels groupes porteurs de charges cationiques, étant tel que ledit polysaccharide substitué ou modifié est soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique et présente dans le milieu de la formulation une charge globale nulle ou cationique.

Lesdits polysaccharides substitués ou modifiés peuvent en outre contenir au moins un groupe substituant ou modifiant non ionique.

15 Parmi les squelettes natifs pouvant être mis en œuvre, on peut mentionner les polysaccharides linéaires ou ramifiés.

Plus particulièrement, ledit polysaccharide est un polysaccharide ramifié substitué ou modifié, dont le squelette natif est formé :

- 20 • d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre dans le milieu de la formulation et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage,

25 les unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses dudit polysaccharide étant substituées ou modifiées par un ou des groupes porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et éventuellement d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de rinçage,

30 le degré de substitution ou de modification DSI des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses par l'ensemble desdits groupes porteurs de charges ioniques ou potentiellement ioniques allant de 0,01 à moins de 3, de préférence de 0,01 à 2,5, avec un rapport du nombre de charges potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage au nombre de charges cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu de la formulation allant de 100/0 à 30/70, de préférence de 100/0 à 50/50.

35 Lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide amphotère, le rapport du nombre de charges potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage au nombre de charges cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu de la formulation va de 99,5/0,5 à 30/70, de préférence de 99,5/0,5 à 50/50.

Ledit polysaccharide ramifié substitué ou modifié peut en outre contenir au moins un groupe substituant ou modifiant non ionique.

La masse molaire moyenne en poids desdits polysaccharides substitués ou modifiés peut aller de 2000 à 5000000 g/mol, de préférence de 10000 à 5000000 g/mol.

5 La masse molaire moyenne en poids M_w desdits polysaccharides peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille.

Lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide portant des groupes substituants potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage, la mesure est effectuée dans l'eau à pH 9-10 contenant 0,1 M de LiCl et 2/10000 de nitrate de sodium.

10 Lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide amphotère, c'est-à-dire portant des groupes substituants potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage et des groupes cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu de la formulation, la mesure est effectuée dans une solution aqueuse à 0.1 M en acide formique contenant 0.05 M de nitrate de sodium et 10 ppm de chlorure de polyallyldiméthylamine de haute masse
15 molaire (PDADMA) dans le cas des polysaccharides dont le DSI en fonction ionique ou potentiellement ionique est inférieur à 0.5. Pour ceux dont le DSI est supérieur à 0.5, on utilise une solution aqueuse à 0.025 M en acide chlorhydrique.

La masse molaire moyenne en poids M_w est établie de manière connue directement par l'intermédiaire des valeurs de diffusion de la lumière.

20 Le degré de substitution ou de modification DSI correspond au nombre moyen de fonctions hydroxyles des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses substituées ou modifiées par ledit ou lesdits groupes ioniques ou potentiellement ioniques, par unité anhydrohexose et/ou anhydropentose.

25 Lesdits groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-.

30 Dans le cas des polysaccharides amphotères, les charges potentiellement anioniques peuvent être apportées par des groupes substituants ou modifiants différents de ceux porteurs de charges cationiques ou potentiellement cationiques ; ledit polymère est alors un polysaccharide ampholyte.

Lorsqu'un même groupe substituant ou modifiant est porteur à la fois d'une charge potentiellement anionique et d'une charge cationique ou potentiellement cationique ; ledit polysaccharide est alors de type bétaine.

35 Ledit polysaccharide substitué ou modifié peut en outre présenter au moins un groupe substituant ou modifiant non ionique. Lesdits groupes non ioniques sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-. La présence de tels groupes est exprimée en nombre de moles de

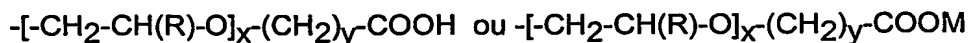
substitution MS, c'est-à-dire en nombre moyen de moles de précurseur dudit substituant non ionique ayant réagi par unité anhydrohexose et/ou anhydropentose.

Si ledit précurseur n'est pas apte à former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'alkylation par exemple), le degré de substitution ou de
5 modification par l'ensemble des groupes ioniques ou ionisables et non ioniques est inférieur à 3 par définition.

Si ledit précurseur est susceptible de former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'hydroxyalkylation par exemple), le nombre de moles de substitution MS n'est théoriquement pas limité ; il peut par exemple aller jusqu'à 6, de
10 préférence jusqu'à 2.

Parmi les groupes potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage, on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions carboxylates (carboxyliques).

On peut mentionner en particulier ceux de formule :



15 où

R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

x est un nombre entier allant de 0 à 5

y est un nombre entier allant de 0 à 5

M représente un métal alcalin.

20 On peut citer tout particulièrement les groupements carboxy $\text{-COO}^-\text{Na}^+$ lié directement à un atome de carbone du squelette sucre, carboxy méthyle (sel de sodium) $\text{-CH}_2\text{-COO}^-\text{Na}^+$ lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O- .

25 Parmi les groupes cationiques ou potentiellement cationiques on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions amino, ammonium, phosphonium, pyridinium.

On peut mentionner en particulier les groupes cationiques ou potentiellement cationiques de formule :

- -NH_2
- $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x(\text{CH}_2)_y\text{-COA-R'-N(R'')}_2$
- 30 • $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x(\text{CH}_2)_y\text{-COA-R'-N}^+(\text{R''})_3 \text{ X}^-$
- $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x(\text{CH}_2)_y\text{-COA-R'-NH-R'''-N(R'')}_2$
- $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x\text{-R'-N(R'')}_2$
- $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x\text{-R'-N}^+(\text{R''})_3 \text{ X}^-$
- $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x\text{-R'-NH-R'''-N(R'')}_2$
- 35 • $-\text{[CH}_2\text{-CH(R)-O]}_x\text{-Y-R''}$

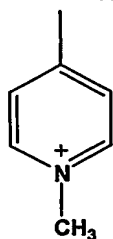
où

. R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

- . x est un nombre entier allant de 0 à 5
- . y est un nombre entier allant de 0 à 5
- . R' est un radical alkylène contenant de 1 à 12 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants OH
- 5 . les radicaux R'', semblables ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone
- . les radicaux R''', semblables ou différents, représentent un radical alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone
- . R'''' est un radical alkylène linéaire, ramifié ou cyclique contenant de 1 à 6 atomes de
- 10 carbone
- . A représente O ou NH
- . Y est un groupement aliphatique hétérocyclique comprenant de 5 à 20 atomes de carbone et un hétéroatome d'azote
- . X⁻ est un contre-ion, de préférence halogénure (chlorure, bromure, iodure notamment),
- 15 ainsi que les groupes N-alkylpyridiniumyle dont le radical alkyle contient de 1 à 18 atomes de carbone, avec un contre-ion, de préférence de type halogénure (chlorure, bromure, iodure notamment).

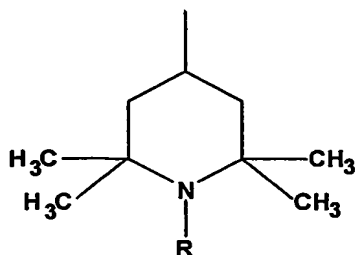
Parmi les groupements cationiques ou potentiellement cationiques, on peut citer tout particulièrement :

- 20 - ceux de formule
- NH₂
- CH₂-CONH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- CH₂-COO-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- CH₂-CONH-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- 25 -CH₂-CONH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- CH₂-CONH-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻
- CH₂-CONH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻
- (CH₂)₂-N(CH₃)₂
- (CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- 30 -(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻
- 2-hydroxypropyltriméthyl ammonium chlorure -CH₂-CH(OH)-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻
- les groupements pyridinium-yle tels que N-méthyl pyridinium-yle, de formule



avec un contre-ion chlorure

- les groupements amino encombrés tels ceux dérivés d'amines HALS, de formule générale :



où R représente CH₃ ou H.

Parmi les groupements bétaines, on peut citer tout particulièrement la fonction de
5 formule :

-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₂-COO⁻ fonction éthyl-diméthylammonium bétaine

Parmi les groupements non ioniques on peut mentionner ceux de formule :

• -[CH₂-CH(R)-O]_x-R¹ où

R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

10 x est un nombre entier allant de 0 à 5

R¹ représente

. un atome d'hydrogène

. un radical alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome oxygène et/ou azote, cycloalkyle, aryle,
15 arylalkyle, contenant de 6 à 12 atomes de carbone

. un radical -(CH₂)_y-COOR²

. un radical -(CH₂)_y-CN

. un radical -(CH₂)_y-CONHR²

R² représentant un radical alkyle, aryle ou arylalkyle contenant de 1 à 22 atomes de
20 carbone,

et y est un nombre entier allant de 0 à 5

• -CO-NH-R¹

R¹ ayant la définition donnée ci-dessus,

lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-

25 On peut citer tout particulièrement les groupements

. méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, phényle, benzyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison éther, ester, amide ou uréthane,

. cyanoéthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, liés à un atome de

30 carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-.

Les unités hexoses (semblables ou différentes) de la chaîne principale du squelette natif peuvent être des unités D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose ...

5 Les unités pentoses et/ou hexoses (semblables ou différentes) non-ioniques ou neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage des ramifications du squelette natif peuvent être des unités D-xylose, L- ou D-arabinose, D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose, acide D-glucuronique, acide D-galacturonique, acide D-mannuronique.

10 A titre d'exemples de squelette natif, on peut mentionner les galactomannanes, les galactoglucomannanes, les xyloglucanes, les gommés xanthanes, les scleroglucanes, les succinoglycans, les rhamnans, les gommés welan ...

D'une manière préférentielle, le squelette natif est un galactomannane.

15 Les galactomannanes sont des macromolécules comportant une chaîne principale d'unités D-mannopyranose liées en position $\beta(1-4)$ substituée par des unités D-galactopyranose en position $\alpha(1-6)$. Parmi ceux-ci, on peut mentionner les gommés de guar, de caroube, de tara.

De préférence, le squelette natif est une gomme de guar. Les gommés de guar présentent un rapport mannose/galactose de 2.

20 Les polysaccharides substitués ou modifiés utilisés selon l'invention peuvent être obtenus par fonctionnalisation du squelette natif à l'aide des précurseurs des groupes ioniques ou potentiellement ioniques et éventuellement non ioniques.

Ces opérations de fonctionnalisation peuvent être réalisées de manière connue par oxydation, substitution, condensation, addition.

25 Selon un mode de réalisation préféré, le squelette natif dudit polysaccharide substitué ou modifié est un galactomannane.

A titre d'exemples de polysaccharides substitués ou modifiés pouvant être utilisés selon l'invention, on peut mentionner

- les carboxyméthyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle galactomannanes, en particulier les
- 30 carboxyméthyle hydroxypropyle guar,
- les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyl triméthylammonium guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthyl
- 35 ammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium guar.

Lorsque l'agent vecteur est un polysaccharide, il est préférable que la dispersion de la matière active dans le milieu de la formulation comprenant l'agent vecteur

présente un pH compris entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5 lorsque ledit polysaccharide est un guar substitué ou modifié.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la quantité d'agent vecteur présente dans la formulation selon l'invention, est plus particulièrement comprise entre 0,001 et 50 parties en poids, de préférence de 0,01 à 5 parties, tout particulièrement de 0,05 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active.

Comme mentionné auparavant, la formulation selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un sel soluble.

Plus particulièrement, le sel est choisi parmi les chlorures, les bromures, les iodures, les nitrates, les sulfates, les sulfonates de métal alcalin, comme le sodium, ou d'ammonium (plus particulièrement de type NR_4^+ , avec R, identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical méthyle), seuls ou en mélanges.

La teneur en sel dans la formulation, s'il est présent, est inférieure ou égale à 2 % en poids de la formule.

La formulation selon l'invention, peut se présenter sous forme d'une dispersion stable (liquide, crème, pâte, gel ...).

Dans le cas où la matière active est choisie parmi les polymères, la formulation selon l'invention peut être obtenue en mettant en œuvre les étapes suivantes :

- 1) préparation d'une dispersion aqueuse de matière active par polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un agent tensioactif cationique et/ou non ionique comme agent stabilisant ; l'extrait sec de la dispersion obtenue peut être de l'ordre de 5 à 60 % en poids ;
- 2) dilution éventuelle par de l'eau ou un mélange eau/alcool (en fonction du taux désiré de matière active dans la formulation) et si nécessaire ajustement du pH à une valeur comprise entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5 à l'aide d'un acide (acide chlorhydrique, citrique, phosphorique, benzoïque ...) ;
- 3) addition de l'agent vecteur à la dispersion obtenue ;
- 4) éventuellement addition d'une quantité supplémentaire d'agent tensioactif cationique et/ou non ionique avant ou après addition dudit agent vecteur, et
- 5) si nécessaire réajustement du pH à une valeur comprise entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5 à l'aide d'un acide.

Lors de l'étape 1) de polymérisation, le ou les agents tensioactifs sont de préférence cationiques.

Dans le cas où la matière active est choisie parmi les huiles, graisses et cires organiques ou minérales, les huiles, résines ou gommés silicones, les huiles essentielles, parfums, etc., la formulation selon l'invention peut être obtenue en mettant en œuvre les étapes suivantes :

- 5 1) préparation d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique de matière active en présence d'un agent tensioactif cationique et/ou non ionique comme agent stabilisant ;
- 2) dilution éventuelle par de l'eau ou un mélange eau/alcool (en fonction du taux désiré de matière active dans la formulation) et si nécessaire ajustement du pH à une valeur comprise entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5 à l'aide d'un acide (acide chlorhydrique, citrique, phosphorique, benzoïque ...) ;
- 10 3) addition de l'agent vecteur à la dispersion obtenue ;
- 4) éventuellement addition d'une quantité supplémentaire d'agent tensioactif cationique et/ou non ionique avant ou après addition dudit agent vecteur, et
- 5) si nécessaire réajustement du pH à une valeur comprise entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5 à l'aide d'un acide.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la formulation aqueuse ou hydroalcoolique comprend pour 100 parties de son poids :

- de 0,01 à 50, de préférence de 0,05 à 30 parties en poids sec de matière active
- de 0,01 à 35, de préférence de 0,01 à 20 parties en poids sec de tensioactif cationique
- 20 - de 0,001 à 5, de préférence de 0,01 à 1 partie en poids sec d'agent vecteur
- au plus 2 parties en poids de sel soluble.

Ladite dispersion peut présenter un extrait sec de 0,01 à 90% en poids, de préférence de 0,05 à 50 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 5 % en poids.

- 25 La formulation peut en outre comprendre d'autres constituants usuels des formulations destinées à être appliquées sur des matières kératiniques, telles que la peau et les cheveux, et destinées à être rincées, plus particulièrement des formulations de type conditionneur.

- 30 A titre d'exemples de tels additifs, on peut citer les agents conditionneurs cationiques, des agents de coiffage, de volume ou fixants pour les cheveux, les agents réparateurs, nourrissants ou hydratants, les sels minéraux monovalents hydrosolubles, les colorants, les parfums, les vitamines.

Plus particulièrement, elles peuvent comprendre au moins un polymère cationique soluble dans le milieu de la formulation.

- 35 A titre d'exemple, on peut citer les polymères de la famille des Polyquaternium, les dérivés cationiques de polysaccharides, comme les dérivés cationiques de guar ou de cellulose. A titre d'illustration, peuvent convenir des polymères cationiques fonctionnalisés par des groupes hydrophobes comme des chaînes alkyles en C1-C14,

rattachés à la chaîne polymérique principale par l'intermédiaire de liaisons éthers et présentant éventuellement un groupement hydroxyle ; le groupement cationique étant plus particulièrement un groupement ammonium quaternaire portant trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 22
5 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 14, de manière avantageuse 1 à 3 atomes de carbone. Le contre ion est un halogène, de préférence le chlore.

Dans le cas des celluloses cationiques modifiées hydrophobes ou non, le groupement cationique est un groupement ammonium quaternaire portant trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à
10 10 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 6, de manière avantageuse 1 à 3 atomes de carbone. Le contre ion est un halogène, de préférence le chlore.

Parmi les dérivés de guar et de cellulose, on peut citer le guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR C13S, C14S, ou C17 commercialisés par la société Rhodia Chimie) ou l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR
15 C162 commercialisés par RHODIA), l'éther de poly(oxyéthanediyl-1,2) hydroxy-2 chlorure de triméthylammonium-3 propyl cellulose ou polyquaternium-10, comme le Polymer JR400 commercialisé par la société Union Carbide.

Peuvent de même convenir, des polymères synthétiques, et plus particulièrement des homopolymères comme le polyméthacrylamidopropyl trimonium chlorure (Polycare
20 133 commercialisé par la société Rhodia Chimie).

La formulation faisant l'objet de l'invention peut également contenir des résines fixatives, qui, lorsqu'elles sont présentes, le sont plus particulièrement à hauteur de 0,01 et 10%, préférentiellement entre 0,5 et 5% en poids de la formulation.

Par exemple, les résines fixatives peuvent être choisies parmi les
25 polyvinylpyrrolidone, copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, copolymères polytéraphtate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, et leurs mélanges.

La formulation peut également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice, dont la teneur, s'ils sont présents, est en général comprise entre
30 0,01 et 10% en poids de la formulation.

Ces agents peuvent notamment être choisis parmi les dérivés cellulosiques non ioniques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ; les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylénés tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs
35 polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ; . les alcools polyvinyliques.

On peut aussi avantageusement ajouter à la formulation, des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrant le calcium comme les ions citrates.

On peut également incorporer aux compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention des agents humectants, parmi lesquels figurent, entre autres, le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la gélatine, l'aloë vera, l'acide hyaluronique ou des solvants volatils hydrosolubles comme l'éthanol ou le propylène glycol dont les teneurs peuvent
5 atteindre jusqu'à 60% en poids de la composition.

A ces composés, on peut ajouter en association, des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, du bicarbonate de sodium, du dihydrogénophosphate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous
10 forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme du dioxyde de titane, de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme anti-transpirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés, etc..

Des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent
15 chimique évitant la prolifération des bactéries ou des moisissures et utilisé traditionnellement des les compositions cosmétiques, peuvent aussi être introduits dans la formulation selon l'invention, généralement à hauteur de 0,01 à 3 % en poids, ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou levures.

Alternativement à ces agents chimiques, on peut parfois utiliser des agents
20 modifiant l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.

Pour protéger la peau et/ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des particules minérales comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium sous forme de poudre ou de particules
25 colloïdales, seuls ou en mélange. Ces poudres peuvent éventuellement être traitées en surface pour augmenter l'efficacité de leur action anti-UV ou pour faciliter leur incorporation dans les formulations cosmétiques ou pour inhiber la photoréactivité de surface.

A ces ingrédients on peut ajouter, si nécessaire, et dans le but d'augmenter le
30 confort lors de l'utilisation de la composition par le consommateur, un ou des parfums, des agents colorants et/ou des agents opacifiants comme des pigments.

Bien que cela ne soit pas obligatoire, la composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants de façon à ajuster la texture de la composition, comme les polyacrylates réticulés (Carbopol commercialisés par Goodrich), les dérivés
35 non cationiques de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés non ioniques, utilisés seuls ou en association.

La formulation peut de même contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que :

- 5 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 100000 g/mol, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide ou l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide aconitique, l'acide mésaconique, l'acide citraconique, l'acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2 000 à 10 000 g/mol
- 10 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire en poids de l'ordre de 5000 à 75 000 g/mol (EP-A-66 915) ;
- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire en poids de l'ordre de 1000 à 50000 g/mol.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé de traitement matières
15 kératiniques, telles que la peau et le cheveu, par mise en contact avec la formulation décrite précédemment, puis rinçage desdites matières avec un milieu de rinçage aqueux.

Plus particulièrement, la quantité de formulation mise en œuvre, exprimée en matière sèche, est de 0,001 à 10 g/l, de préférence de 0,05 à 2g/l lors de l'opération de
20 rinçage.

De plus, le milieu de rinçage présente avantageusement un pH de 5,5 ,et 8.

Il est précisé que la formulation peut être appliquée sur une surface sèche ou humide.

Conformément à un mode de réalisation très avantageux de l'invention, la matière
25 active présente dans la formulation, renferme sous forme encapsulée, dispersée ou solubilisée, au moins un composé actif hydrophobe liquide ou solide, différent de la matière active. Selon ce mode de réalisation, le procédé est destiné à apporter aux matières kératiniques, des bénéfices complémentaires intrinsèques audit composé actif organique hydrophobe.

30 La présence de l'agent vecteur permet d'accroître le dépôt du composé actif hydrophobe organique, encapsulé, dispersé et/ou encore solubilisé dans la matière active, sur la surface du cheveu ou de la peau. Cela se traduit par une rétention accrue de ce composé actif sur la surface traitée et un meilleur apport sur cette surface des propriétés intrinsèques du composé actif. Cela est particulièrement notable lorsque le
35 composé actif organique est un parfum.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé destiné à améliorer les propriétés de volume et/ou d'aide au coiffage et/ou d'effet fixant pour des fibres

kératiniques, consistant à mettre en contact, lesdites fibres avec la formulation selon l'invention, puis à rincer lesdites fibres avec un milieu de rinçage aqueux.

De manière préférée, la matière active comprend un composé actif organique hydrophobe, encapsulé, solubilisé ou encore dispersé dans la matière active.

- 5 L'invention concerne de même un procédé pour améliorer le dépôt d'une matière active sur des matières kératiniques, durant lequel on applique une formulation sur lesdites matières puis on effectue une opération de rinçage avec un milieu de rinçage aqueux ;
- 10 ladite formulation comprenant au moins une matière active, éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation, et se présentant sous la forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5,
- la matière active refermant éventuellement sous forme encapsulée, dispersée ou solubilisée, au moins un composé actif organique hydrophobe différent de la matière active ; ladite matière active se trouvant sous une forme liquide ou non, présentant dans
- 15 le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle, étant insoluble dans le milieu de la formulation, étant stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique, et restant insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage ;
- par addition d'au moins un agent vecteur étant constitué d'au moins un polymère
- 20 organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présentant dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique et étant capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.
- 25 Il est précisé que la quantité de formulation mise en œuvre, exprimée en matière sèche, est habituellement de 0,001 à 10g/l, de préférence de 0,05 à 2g/l lors de l'opération de rinçage.

De plus, le milieu de rinçage présente avantageusement un pH de 5,5, et 8.

- 30 L'invention a enfin pour objet l'utilisation, dans une formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques, par exemple la peau et/ou le cheveu, et à être rincée à l'aide d'un milieu de rinçage aqueux, ladite formulation se présentant sous forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, de préférence entre 4,5 et 5,5, et comprenant :

- 35 au moins une matière active sous une forme liquide ou non, présentant dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle, étant insoluble dans le milieu de la formulation, étant stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique, et restant insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage ;

éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation ;
d'au moins un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présentant dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique et étant capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage,
comme agent susceptible d'amener ladite matière active vers la surface des fibres kératiniques lors de l'opération de rinçage.

La quantité de formulation mise en œuvre, exprimée en matière sèche, est de avantageusement de 0,001 à 10g/l, de préférence de 0,05 à 2g/l lors de l'opération de rinçage.

De plus, le milieu de rinçage présente avantageusement un pH de 5,5 ,et 8.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1 :

Formulation I1.

On utilise une dispersion aqueuse (latex) d'un polyacrylate de butyle (matière active A) présentant une masse molaire en poids de 500 000 g/mol, une taille de particules de 35nm, obtenue par polymérisation en émulsion d'acrylate de butyle en présence de 10 parties en poids de bromure de cétyl triméthylammonium (tensioactif TAC) pour 100 parties en poids d'acrylate de butyle.

La dispersion présente un extrait sec de 28% en poids.

Le pH de cette dispersion est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion est légèrement opalescente.

On verse sous agitation mécanique 20ml de la dispersion dans 1ml d'eau dont le pH à été ajusté à 4. On obtient un mélange à pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale. Ce mélange est stable pendant plusieurs jours, il ne forme aucun précipité et n'évolue pas en turbidité avec le temps.

Formulation II1.

On utilise une dispersion aqueuse (latex) d'un polyacrylate de butyle (matière active) présentant une taille de particules de 35 nm, obtenue par polymérisation en émulsion d'acrylate de butyle en présence de 10 parties en poids de bromure de cétyl triméthylammonium (tensioactif) pour 100 parties en poids d'acrylate de butyle.

La dispersion présence un extrait sec de 28% en poids.

Le pH de cette dispersion est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion est légèrement opalescente.

On prépare par ailleurs une solution aqueuse à 2,2% en poids d'un copolymère (agent vecteur) 1/1 molaire d'acide acrylique et de DADMAC (de masse molaire de 100000 g/mol), solution dont on a ajusté le pH à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% en poids.

On verse 20 ml de la dispersion de matière active dans 1ml de la solution de copolymère agent vecteur sous agitation mécanique. On obtient un mélange à pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale. Ce mélange est stable pendant plusieurs jours, il ne forme aucun précipité et n'évolue pas en turbidité avec le temps.

Formulations diluées I1(a) et II1(a) obtenues par dilution des formulations I1 et II1 dans de l'eau à pH = 4

On prépare deux béchers contenant chacun 200 ml d'eau dont le pH a été ajusté à 4 avec de l'acide chlorhydrique.

On ajoute sous agitation mécanique 0,1 ml de la formulation I1 dans un bécher et 0,1 ml de la formulation II1 dans l'autre, et l'on suit la turbidité du mélange avec le temps. L'évolution de la turbidité reste faible et l'on ne voit pas de formation de particules avec le temps. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

Les mesures de turbidité ont été réalisées à l'aide d'une cellule de turbidimétrie Metrohm couplée à un photomètre Metrohm ; la valeur de turbidité est obtenue en comparant l'intensité lumineuse transmise dans la cellule dans l'air, puis dans le milieu étudié.

Tableau 1:

Temps (min)	Turbidité (unités arbitraires) Formulation I1(a)	Turbidité (unités arbitraires) Formulation II1(a)
1	0.02	0.03
2	0.023	0.033
3	0.025	0.035
4	0.027	0.037
5	0.029	0.039
7	0.032	0.043
10	0.036	0.047

Formulations diluées I1(b) et II1(b) obtenues par dilution des formulations I1 et II1 dans de l'eau à pH = 7.2

On prépare deux béchers contenant chacun 200 ml d'eau à son pH naturel de 7,2.

- On ajoute sous agitation mécanique 0,1ml de la formulation I1 dans un bécher et
 5 0,1 ml de la formulation II1 dans l'autre, et l'on suit la turbidité du mélange avec le temps. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

On constate que la turbidité de la solution contenant le copolymère d'acide acrylique et de DADMAC augmente fortement avec le temps.

10 **Tableau 2:**

Temps (min)	Turbidité (unités arbitraires)	Turbidité (unités arbitraires)
	Formulation I1(b)	Formulation II1(b)
1	0,024	0,025
2	0,036	0,067
3	0,049	0,149
4	0,059	0,28
5	0,068	0,472
7	0,087	0,633
10	0,118	0,725

La formulation II1(b) permet d'augmenter la quantité de latex déposé sur le cheveu lors de la dilution.

15 **Influence du rapport pondéral (agent vecteur)/(matière active) :**

On utilise une dispersion aqueuse (latex) d'un polyacrylate de butyle (matière active) présentant une taille de particules de 35 nm, obtenue par polymérisation en émulsion d'acrylate de butyle en présence de 10 parties en poids de bromure de cétyl triméthylammonium (tensioactif) pour 100 parties en poids d'acrylate de butyle.

- 20 La dispersion présente un extrait sec de 28% en poids.

Le pH de cette dispersion est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion est légèrement opalescente.

- On prépare par ailleurs une solution aqueuse à 22% en poids d'un copolymère (agent vecteur) 1/1 molaire d'acide acrylique et de DADMAC (de masse molaire de
 25 100000 g/mol), solution dont on a ajusté le pH à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% en poids.

On verse 20 ml de la dispersion de matière active dans respectivement 4 ml (formulation 1), 0,1ml (formulation 2), 0,05ml (formulation 3) et 0,025ml (formulation 4) de la solution de copolymère agent vecteur sous agitation mécanique.

On complète les formulations 2, 3 et 4 avec respectivement 3,9 ml, 3,95ml et 3,975 ml d'eau, afin de maintenir constante la concentration en matière active.

On obtient quatre formulations de pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale, dont les rapports pondéraux (agent vecteur)/(matière active) sont respectivement de 14,8/100 ; 0,37/100 ; 0,18/100 et 0,09/100.

On prépare quatre béchers contenant chacun 200 ml d'eau à son pH naturel de 7,2.

On ajoute sous agitation mécanique dans chaque bécher 0,1 ml de formulation, et l'on suit la turbidité du mélange avec le temps.

Les mesures de turbidité ont été réalisées à l'aide d'une cellule de turbidimétrie Metrohm couplée à un photomètre Metrohm ; la valeur de turbidité est obtenue en comparant l'intensité lumineuse transmise dans la cellule dans l'air, puis dans le milieu étudié.

Les résultats de mesure de turbidité sont donnés dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3

Temps (min)	Turbidité (unités arbitraires)			
	(V)/(A) 14,8/100	(V)/(A) 0,37/100	(V)/(A) 0,18/100	(V)/(A) 0,09/100
1	0,02	0,03	0,03	0,03
2	0,015	0,07	0,035	0,04
5	0,05	0,48	0,09	0,075
7	0,04	0,64	0,15	0,09
10	0,03	0,72	0,22	0,12

Ces résultats montrent que le rapport (agent vecteur)/(matière active) a une influence sur la capacité de l'agent vecteur à faire flocculer la matière active.

Exemple 2 :

30% d'une huile de tournesol de type Lubrirob® TOD18.80 (de Rhodia/Novance) est émulsionnée dans l'eau au microfluidiseur (4 bars, 3 cycles) à chaud (50°C) en présence de 3% en poids de tensioactifs cationiques (type bromure de cetyltriméthylammonium).

On obtient une émulsion (E) présentant un extrait sec de 30% en poids de matière active, émulsion dont la taille, mesurée par diffraction laser (granulomètre Horiba) est de 250 nm. Cette taille est une taille moyenne en masse de la distribution de taille de l'émulsion.

5 Cette émulsion (E) est mise en œuvre pour réaliser différentes formulations.

Formulation I2.

Le pH de l'émulsion (E) est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion obtenue est laiteuse.

10 On verse sous agitation mécanique 20ml de la dispersion dans 1 ml d'eau dont le pH a été ajusté à 4. On obtient un mélange à pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale. Ce mélange est stable pendant plusieurs jours, il ne forme aucun précipité et n'évolue pas en turbidité avec le temps.

15

Formulation II2.

Le pH de l'émulsion (E) est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion obtenue est laiteuse.

20 On prépare par ailleurs une solution aqueuse à 2,2% en poids d'un copolymère (agent vecteur) 1/1 molaire d'acide acrylique et de DADMAC (de masse molaire de 100000 g/mol), solution dont on a ajusté le pH à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% en poids.

25 On verse 20 ml de l'émulsion (E) dans 1 ml de la solution de copolymère agent vecteur sous agitation mécanique. On obtient un mélange à pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale. Ce mélange est stable pendant plusieurs jours, il ne forme aucun précipité et n'évolue pas en turbidité avec le temps.

Formulations diluées I2(a) et II2(a) obtenues par dilution des formulations I2 et II2 dans de l'eau à pH = 4

30 Dans une cuve de granulomètre Horiba, on introduit de l'eau dont le pH a été ajusté à 4 (environ 100 ml).

On y ajoute sous agitation mécanique 0,1 ml de la formulation I2 et l'on suit l'évolution de la taille de l'émulsion dans le temps.

On répète la même opération avec 0,1 ml de la formulation II2.

35

Les résultats sont donnés au tableau 4.

Tableau 4:

	Taille de l'émulsion en nm	Taille de l'émulsion en nm
Temps (min)	Formulation I2(a)	Formulation II2(a)
1	525	525
5	525	525
10	525	525

Cette taille n'évolue pas avec le temps.

Formulations diluées I2(b) et II2(b) obtenues par dilution des formulations I2 et II2 dans de l'eau à pH = 7,2

5 Dans la cuve du granulomètre, on introduit de l'eau à son pH naturel de 7,2 (environ 100 ml).

On y ajoute sous agitation mécanique 0,1 ml de la formulation I2 et l'on suit l'évolution de la taille de l'émulsion dans le temps.

On répète la même opération avec 0,1 ml de la formulation II2.

10

Les résultats sont donnés au tableau 5.

Tableau 5:

	Taille de l'émulsion en nm	Taille de l'émulsion en nm
Temps (min)	Formulation I2(b)	Formulation II2(b)
1	525	750
5	525	1230
10	525	1800

15 La formulation II2(b) permet d'augmenter la quantité de latex déposé sur le cheveu lors de la dilution.

Influence du rapport pondéral (agent vecteur)/(matière active) :

Le pH de l'émulsion (E) à 30% en poids de matière active, est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion obtenue est laiteuse.

20 On prépare par ailleurs une solution aqueuse à 11% en poids d'un copolymère (agent vecteur) 1/1 molaire d'acide acrylique et de DADMAC (de masse molaire de 100 000 g/mol), solution dont on a ajusté le pH à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% en poids.

On verse 20 ml de l'émulsion (E) dans respectivement 4 ml (formulation 1), 0,1 ml (formulation 2) et 0,05 ml (formulation 3) de la solution de copolymère agent vecteur sous agitation mécanique.

5 On complète les formulations 2 et 3 avec respectivement 3,9 ml et 3,95 ml d'eau, afin de maintenir constante la concentration en matière active.

On obtient trois formulations de pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale, dont les rapports pondéraux (agent vecteur)/(matière active) sont respectivement de 7,2/100 ; 0,18/100 et 0,09/100.

On prépare trois béchers contenant chacun 200 ml d'eau à son pH naturel de 7,2.

10 On ajoute sous agitation mécanique dans chaque bécher 0,1 ml de formulation, et l'on suit l'évolution de l'aspect des dispersions.

	(V)/(A) (*) 7,2/100	(V)/(A) (*) 0,18/100	(V)/(A) (*) 0,09/100
Aspect	Laiteux stable	Floculation	Floculation

(*) (V)/(A) : rapport pondéral agent vecteur / matière active

15 Ces résultats montrent que le rapport (V)/(A) a une influence sur la capacité de l'agent vecteur à faire flocculer la matière active.

REVENDICATIONS

1) Formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques et à être rincée à l'aide d'un milieu de rinçage aqueux, se présentant sous forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, et comprenant au moins une matière active, un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique susceptible d'amener ladite matière active vers la surface des matières kératiniques lors de l'opération de rinçage, et éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation ; la nature de la matière active et de l'agent vecteur étant telles que :

La matière active :

- * est sous une forme liquide ou non,
- * présente dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle,
- * est insoluble dans le milieu de la formulation,
- * est stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique et/ou non ionique,
- * reste insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage

L'agent vecteur :

- * est soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage,
- * présente dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique
- * est capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.

2) Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le milieu de rinçage présente un pH de 5,5 à 8.

3) Formulation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matière active se présente sous forme de particules solides dispersées dans le milieu de la formulation et est choisie parmi les polymères suivants :

- a) les polymères non ioniques dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique ;
- b) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et d'au moins un monomère cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation, et éventuellement d'au moins un monomère neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage ;

- c) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et d'au moins un monomère neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage ;

- 5 4) Formulation selon la revendication 3, caractérisée en ce que la composition monomère dont dérive ledit polymère contient :
- au moins un monomère hydrophile non chargé ou non ionisable, de préférence en quantité ne dépassant pas 50% de la masse totale des monomères ;
- 10 - et/ou au moins un monomère zwitterionique, de préférence en quantité ne dépassant pas 30% de la masse totale des monomères ;
- et/ou au moins un monomère réticulant, de préférence en quantité ne dépassant pas 10 % de la masse totale des monomères.
- 15 5) Formulation selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que le polymère b) contient un monomère anionique dont le premier pKa est inférieur à 6 de préférence 5, de préférence 3, et ce en quantité suffisamment faible afin que ledit polymère b) présente dans le milieu de la formulation une charge globale cationique.
- 20 6) Formulation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que, lorsque la matière active est un polymère ionique ou ionisable, le choix et les quantités relatives de monomères dont dérivent le copolymère sont tels que la matière active :
- . est insoluble dans le milieu de la formulation ;
- 25 . présente dans de la formulation une charge globale cationique ou nulle ;
- . reste insoluble dans le milieu de rinçage ou n'est pas susceptible de gonfler de plus de 8 fois, de préférence pas de plus de 4 fois, son volume dans le milieu de rinçage.
- 30 7) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la matière active se présente sous forme de particules de polymère dont le diamètre moyen est compris entre 10 nm et 10 μ m, de préférence entre 10 nm et 1 μ m et plus préférentiellement entre 10 nm et 500 nm.
- 35 8) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la matière active est un polymère dérivant de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés ou diéthyléniquement insaturés dans le cas des monomères réticulants.

9) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée la matière active est un polymère dérivant de monomères dont le choix et les quantités relatives sont tels que ledit polymère présente une température de transition vitreuse Tg de - 80°C à + 150°C, tout particulièrement de - 80°C à + 40°C.

10) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la matière active est un polymère insoluble dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, choisi parmi les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et de 0,1 à 20% de leur poids d'au moins un monomère potentiellement cationique dans le milieu de la formulation.

11) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la matière active est un polymère susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage choisi parmi les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophobe non ionique et de 10 à 50% de son poids d'au moins un monomère potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

12) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce la matière active sous forme de particules de polymère renferme, encapsulée dans ses particules, au moins un composé actif organique hydrophobe liquide ou solide, différent de la matière active.

13) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les charges cationiques, engendrées par les éventuelles unités cationiques ou potentiellement cationiques de la matière active sous forme de polymère et éventuellement par le ou les agents tensioactifs cationiques, à la surface de la matière active active en dispersion dans le milieu de la formulation, sont telles que le potentiel zéta de la matière active en dispersion dans le milieu de la formulation soit de 0 à +50 mV, de préférence de +10 à +40 mV.

14) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la matière active est choisie parmi les huiles, graisses ou cires minérales, organiques d'origine animale ou végétale, ainsi que leurs dérivés ; les huiles, résines ou gommes silicones ; les arômes ; les huiles essentielles ; les parfums ; les agents antimicrobiens ; les vitamines liposolubles et leurs dérivés ; les phospholipides ; les bactéricides ; les agents absorbeurs d'UV, seuls ou en mélanges.

15) Formulation selon la revendication précédente, caractérisée en ce la matière active comprend, solubilisée ou dispersée, au moins un composé actif organique hydrophobe liquide ou solide différent de la matière active.

5

16) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la quantité pondérale d'agent tensioactif cationique et/ou non ionique dans la formulation est inférieure ou égale à 25 % en poids de la formule, de préférence inférieure ou égale à 5%.

10

17) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que le milieu de la formulation est un milieu aqueux ou hydroalcoolique.

18) Formulation selon la revendication 17, caractérisée en ce que le ou les alcools présents dans le milieu hydroalcoolique représentent jusqu'à 70% du volume du milieu de la formulation.

15

19) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que l'agent vecteur est tout polymère soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique de pH compris entre 3 et 8, comprenant au moins une unité neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

20

20) Formulation selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'agent vecteur comprend au moins une unité cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation et/ou au moins une unité non ionique hydrophile ou hydrophobe

25

21) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que les quantités relatives des différentes unités du polymère constituant de l'agent vecteur sont telles que, dans le milieu de la formulation, la charge globale de l'agent vecteur soit nulle ou cationique.

30

22) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée en ce que les quantités relatives d'agent vecteur, éventuellement d'agent tensioactif cationique et de matière active, sont telles qu'au cours de l'opération de rinçage, le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage par l'agent vecteur soit suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.

35

23) Formulation selon la revendication 22, caractérisée en ce que le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage par l'agent vecteur pour déstabiliser la matière active est d'au moins 1% par rapport au nombre de charges cationiques de surface de la matière active dans le milieu de rinçage, et d'au plus 200% par rapport au nombre de charges cationiques de surface de la matière active dans le milieu de rinçage.

24) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée en ce que l'agent vecteur est un polymère choisi parmi les polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés, les polysaccharides natifs potentiellement anioniques, les polysaccharides substitués ou modifiés potentiellement anioniques ou amphotères, ou leurs mélanges.

25) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que l'agent vecteur est un polymère dérivé :

. d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé, neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et

. éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé, cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation et

. éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence.

26) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que l'agent vecteur est un polymère, statistique, séquencé ou greffé, dérivé :

. d'au moins un monomère hydrophile α - β monoéthyléniquement insaturé neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et

. d'au moins un monomère hydrophile α - β monoéthyléniquement insaturé cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation

. et éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence.

27) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée en ce que l'agent vecteur dérive d'un ou plusieurs monomères α - β monoéthyléniquement insaturés et présente une masse molaire moyenne en poids supérieure à 5000 g/mol, de préférence de 20000 à 500000 g/mol.

28) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée en ce que l'agent vecteur est choisi parmi :

- les acides polyacryliques ou polyméthacryliques, polyacrylates ou polyméthacrylates de métaux alcalins, présentant de préférence une masse molaire moyenne en poids de 100000 à 1000000 g/mol
- 5 • les polymères acide acrylique/DADMAC, de rapport molaire de 50/50 à 30/70, présentant de préférence une masse molaire moyenne en poids de 70000 à 350000 g/mol
- les polymères acide acrylique/MAPTAC, de rapport molaire de 60/40 à 30/70, présentant de préférence une masse molaire moyenne en poids de 90000 à 300000 g/mol
- 10 • les polymères acide acrylique/MAPTAC/méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle est linéaire en C₄-C₁₈, polymères comprenant de 0,005 à 10% en masse de méthacrylate d'alkyle avec un rapport molaire acide acrylique/MAPTAC allant de 60/40 à 30/70, et présentant de préférence une masse molaire moyenne en poids de 50000 à 250 000 g/mol
- 15 • les polymères acide acrylique/diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), de rapport molaire de 60/40 à 30/70, et présentant de préférence une masse molaire moyenne en poids de 50000 à 300000 g/mol.

20 29) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que l'agent vecteur est un polysaccharide natif potentiellement anionique formé d'unités monosaccharides non ioniques et d'unités monosaccharides neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage, semblables ou différentes.

25 30) Formulation selon la revendication 29, caractérisée en ce que le polysaccharide natif potentiellement anionique est un polysaccharide ramifié formé

- d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou
- 30 anhydrohexose neutre dans le milieu de la formulation et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage.

35 31) Formulation selon l'une des revendications 29 ou 30, caractérisée en ce que ledit polysaccharide natif potentiellement anionique est une gomme xanthane, un succinoglycane, un rhamsan, une gomme gellan, welan.

32) Formulation selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, caractérisée en ce que ledit polysaccharide natif potentiellement anionique présente une masse

molaire moyenne en poids de 2000 à 5000000 g/mol, de préférence de 10000 à 5000000 g/mol, tout particulièrement de 10000 à 4000000 g/mol.

33) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que l'agent vecteur est un polysaccharide substitué ou modifié, dont le squelette natif est formé d'unités monosaccharides non ioniques et/ou d'unités monosaccharides neutres dans le milieu de la formulation et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage, semblables ou différentes, lesdites unités monosaccharides étant substituées ou modifiées :

- par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage,
- et éventuellement par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation,

le degré de substitution ou de modification des unités monosaccharides par l'ensemble des groupes porteurs de charges potentiellement anioniques et d'éventuels groupes porteurs de charges cationiques, étant tel que ledit polysaccharide substitué ou modifié est soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique et présente dans le milieu de la formulation une charge globale nulle ou cationique.

34) Formulation selon la revendication 33, caractérisée en ce que ledit polysaccharide substitué ou modifié contient au moins un groupe substituant ou modifiant non ionique.

35) Formulation selon l'une des revendications 33 ou 34, caractérisée en ce que ledit polysaccharide substitué ou modifié est un polysaccharide ramifié substitué ou modifié, dont le squelette natif est formé

- d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre dans le milieu de la formulation et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage,

les unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses dudit polysaccharide étant substituées ou modifiées par un ou des groupes porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu de la formulation et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage et éventuellement d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu de la formulation,

le degré de substitution ou de modification DSi des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses par l'ensemble desdits groupes porteurs de charges ioniques ou potentiellement ioniques allant de 0,01 à moins de 3, de préférence de 0,01 à 2,5, avec un rapport du nombre de charges potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage au nombre de charges cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu de la formulation allant de 100/0 à 30/70, de préférence de 100/0 à 50/50.

36) Formulation selon l'une quelconque des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que ledit polysaccharide substitué ou modifié présente une masse molaire moyenne en poids de 2000 à 5000000 g/mol, de préférence de 10000 à 5000000 g/mol.

37) Formulation selon l'une quelconque des revendications 32 à 36, caractérisée en ce que le squelette natif dudit polysaccharide substitué ou modifié est un galactomannane.

38) Formulation selon l'une quelconque des revendications 32 à 37, caractérisée en ce que le squelette natif dudit polysaccharide substitué ou modifié est choisi parmi

- les carboxyméthyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle guar, s,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle guar, s,
- les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyl triméthylammonium guar, s,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyl triméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium guar, s.

39) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 38, caractérisée en ce que la quantité d'agent vecteur présente dans ladite formulation est compris entre 0,001 à 50 parties en poids, de préférence entre 0,01 et 5 parties en poids, tout particulièrement entre 0,05 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active.

40) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un sel soluble choisi parmi les chlorures, les bromures, les iodures, les nitrates, les sulfates, les sulfonates de métal alcalin, ou d'ammonium, seuls ou en mélanges.

41) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comprenant pour 100 parties de son poids :

- de 0,01 à 50, de préférence de 0,05 à 30 parties en poids sec de matière active
- 5 - de 0,01 à 35, de préférence de 0,01 à 20 parties en poids sec de tensioactif cationique
- de 0,001 à 5, de préférence de 0,01 à 1 parties en poids sec d'agent vecteur.
- Au plus 2 parties en poids de sel soluble.

10 42) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs constituants usuels choisis parmi les agents conditionneurs cationiques, des agents de coiffage, de volume ou fixants pour les cheveux, les agents réparateurs, nourrissants ou hydratants, les sels minéraux monovalents hydrosolubles, les colorants, les parfums, les vitamines.

15 43) Procédé de traitement matières kératiniques par mise en contact avec la formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 43, puis rinçage desdites matières avec un milieu de rinçage aqueux.

20 44) Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que la matière active renferme, sous forme encapsulée, dispersée ou solubilisée, au moins un composé actif hydrophobe liquide ou solide, différent de la matière active, et en ce que ledit procédé est en outre destiné à apporter aux matières kératiniques, des bénéfices complémentaires intrinsèques audit composé actif organique hydrophobe.

25 45) Procédé destiné à améliorer les propriétés de volume et/ou d'aide au coiffage et/ou d'effet fixant pour des fibres kératiniques, consistant à mettre en contact, lesdites fibres avec la formulation selon l'une des revendications 1 à 42, puis à rincer lesdites fibres avec un milieu de rinçage aqueux.

30 46) Procédé pour améliorer le dépôt d'une matière active sur des matières kératiniques, durant lequel on applique une formulation sur lesdites matières puis on effectue une opération de rinçage avec un milieu de rinçage aqueux ;

35 ladite formulation comprenant au moins une matière active, éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation, et se présentant sous la forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5,

la matière active refermant éventuellement sous forme encapsulée, dispersée ou solubilisée, au moins un composé actif organique hydrophobe différent de la matière

active ; ladite matière active se trouvant sous une forme liquide ou non, présentant dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle, étant insoluble dans le milieu de la formulation, étant stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique, et restant insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage ;

par addition d'au moins un agent vecteur étant constitué d'au moins un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présentant dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique et étant capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage.

47) Utilisation, dans une formulation destinée à être appliquée sur des matières kératiniques et à être rincée à l'aide d'un milieu de rinçage aqueux, ladite formulation se présentant sous forme d'une dispersion stable dont le pH est compris entre 3 et 5,5, et comprenant :

au moins une matière active sous une forme liquide ou non, présentant dans le milieu de la formulation, une charge globale cationique ou nulle, étant insoluble dans le milieu de la formulation, étant stabilisée dans le milieu de la formulation à l'aide d'un agent tensioactif cationique, et restant insoluble dans le milieu de rinçage ou est susceptible de gonfler dans le milieu de rinçage ;

éventuellement au moins un sel soluble dans la formulation ;
d'au moins un agent vecteur constitué d'au moins un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu de la formulation et dans le milieu de rinçage, présentant dans le milieu de la formulation une charge ionique globale nulle ou cationique et étant capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active dans le milieu de rinçage,

comme agent susceptible d'amener ladite matière active vers la surface des fibres kératiniques lors de l'opération de rinçage.

48) Procédés selon l'une des revendications 43 à 46, ou utilisation selon la revendication 48, caractérisé(e)(s) en ce que la quantité de formulation mise en œuvre, exprimée en matière sèche, est de 0,001 à 10g/l, de préférence de 0,05 à 2g/l lors de l'opération de rinçage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 405 A (OREAL) 28 June 1995 (1995-06-28) examples 5-7 page 2, line 23 - line 31 ---	1,2,7, 14, 19-28, 39-48
X	FR 2 742 657 A (OREAL) 27 June 1997 (1997-06-27) the whole document ---	1-48
X	US 4 994 088 A (AKIMOTO KEIICHI ET AL) 19 February 1991 (1991-02-19) column 1, line 52 - line 60 column 5, line 6 - line 16 claims ---	1,2, 14-17, 19-28, 39-48
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2004

Date of mailing of the international search report

19/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krattinger, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02579

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 96 36312 A (LINNINGTON HELEN LOUISE ;BOOTS CO PLC (GB); COOPER MICHAEL DAVID () 21 November 1996 (1996-11-21)</p> <p>examples 1,2,4,14-19,22,23,29 ---</p>	<p>1,2, 14-17, 19-27, 39-48</p>
X	<p>US 5 798 121 A (SEBAG HENRI ET AL) 25 August 1998 (1998-08-25)</p> <p>examples I,III ---</p>	<p>1,2, 14-17, 19, 21-25, 27,28, 39-45</p>
P,X	<p>WO 03 041849 A (ARGILLIER JEAN-FRANCOIS ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR); HENAUT ISAB) 22 May 2003 (2003-05-22) the whole document -----</p>	<p>1-48</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02579

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0659405	A	28-06-1995	FR	2714289 A1	30-06-1995
			CA	2138111 A1	28-06-1995
			DE	69408647 D1	02-04-1998
			DE	69408647 T2	18-06-1998
			EP	0659405 A1	28-06-1995
			ES	2115899 T3	01-07-1998
			JP	2868423 B2	10-03-1999
			JP	8012520 A	16-01-1996
			US	5656258 A	12-08-1997
FR 2742657	A	27-06-1997	FR	2742657 A1	27-06-1997
			AU	7630296 A	17-07-1997
			DE	69617266 D1	03-01-2002
			DE	69617266 T2	04-07-2002
			EP	0869766 A1	14-10-1998
			ES	2168519 T3	16-06-2002
			WO	9723193 A1	03-07-1997
			JP	11506119 T	02-06-1999
US 4994088	A	19-02-1991	EP	0217274 A2	08-04-1987
			ES	2000408 A6	16-02-1988
			JP	1886711 C	22-11-1994
			JP	6015459 B	02-03-1994
			JP	62174004 A	30-07-1987
			PH	22181 A	28-06-1988
WO 9636312	A	21-11-1996	AU	5819196 A	29-11-1996
			WO	9636312 A1	21-11-1996
			GB	2316003 A ,B	18-02-1998
US 5798121	A	25-08-1998	FR	2728163 A1	21-06-1996
			CA	2165613 A1	21-06-1996
			DE	69515007 D1	16-03-2000
			DE	69515007 T2	28-09-2000
			EP	0717981 A1	26-06-1996
			ES	2144114 T3	01-06-2000
WO 03041849	A	22-05-2003	FR	2832327 A1	23-05-2003
			WO	03041849 A1	22-05-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition Internationale No

PCT/FR 03/02579

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 659 405 A (OREAL) 28 juin 1995 (1995-06-28) exemples 5-7 page 2, ligne 23 - ligne 31 ---	1,2,7, 14, 19-28, 39-48
X	FR 2 742 657 A (OREAL) 27 juin 1997 (1997-06-27) le document en entier ---	1-48
X	US 4 994 088 A (AKIMOTO KEIICHI ET AL) 19 février 1991 (1991-02-19) colonne 1, ligne 52 - ligne 60 colonne 5, ligne 6 - ligne 16 revendications ---	1,2, 14-17, 19-28, 39-48
	---	---

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Krattinger, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der... e Internationale No

PCT/FR 03/02579

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME ... NENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 36312 A (LINNINGTON HELEN LOUISE ;BOOTS CO PLC (GB); COOPER MICHAEL DAVID () 21 novembre 1996 (1996-11-21) exemples 1,2,4,14-19,22,23,29 -----	1,2, 14-17, 19-27, 39-48
X	US 5 798 121 A (SEBAG HENRI ET AL) 25 août 1998 (1998-08-25) exemples I,III -----	1,2, 14-17, 19, 21-25, 27,28, 39-45
P,X	WO 03 041849 A (ARGILLIER JEAN-FRANCOIS ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR); HENAUT ISAB) 22 mai 2003 (2003-05-22) le document en entier -----	1-48

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition Internationale No
PCT/FR_03/02579

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0659405	A	28-06-1995	FR 2714289 A1 30-06-1995
			CA 2138111 A1 28-06-1995
			DE 69408647 D1 02-04-1998
			DE 69408647 T2 18-06-1998
			EP 0659405 A1 28-06-1995
			ES 2115899 T3 01-07-1998
			JP 2868423 B2 10-03-1999
			JP 8012520 A 16-01-1996
FR 2742657	A	27-06-1997	US 5656258 A 12-08-1997
			FR 2742657 A1 27-06-1997
			AU 7630296 A 17-07-1997
			DE 69617266 D1 03-01-2002
			DE 69617266 T2 04-07-2002
			EP 0869766 A1 14-10-1998
			ES 2168519 T3 16-06-2002
			WO 9723193 A1 03-07-1997
US 4994088	A	19-02-1991	JP 11506119 T 02-06-1999
			EP 0217274 A2 08-04-1987
			ES 2000408 A6 16-02-1988
			JP 1886711 C 22-11-1994
			JP 6015459 B 02-03-1994
			JP 62174004 A 30-07-1987
WO 9636312	A	21-11-1996	PH 22181 A 28-06-1988
			AU 5819196 A 29-11-1996
			WO 9636312 A1 21-11-1996
US 5798121	A	25-08-1998	GB 2316003 A , B 18-02-1998
			FR 2728163 A1 21-06-1996
			CA 2165613 A1 21-06-1996
			DE 69515007 D1 16-03-2000
			DE 69515007 T2 28-09-2000
			EP 0717981 A1 26-06-1996
WO 03041849	A	22-05-2003	ES 2144114 T3 01-06-2000
			FR 2832327 A1 23-05-2003
			WO 03041849 A1 22-05-2003